

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

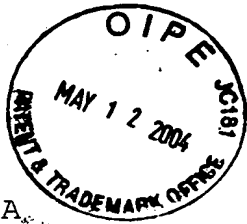
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



JP 60-234899A

Laid Open: November 21, 1985

Application No. 91346/1984

Filing Date: May 8, 1984

Applicant: Ariga Shashinkan Co., Ltd.

Title of Invention: Method of forming a color image
superior in color reproducibility by
baking

Claims:

1) A method of forming a multi-color image superior in color reproducibility by decorating a surface of a piece of pottery with use of ink and baking the decorated surface, characterized in that, as colorants in said ink, there are used inks using a mixture of dark green and light blue, yellow color, a mixture of maroon and seimenshi, and glossy black, selected from over-glaze colors for ceramic art, for cyan,, yellow, magenta, and black, respectively.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-234899

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月21日

B 44 C 1/02

6766-3B

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 焼成して、色再現の良いカラー画像を形成する方法。

⑯ 特 願 昭59-91346

⑰ 出 願 昭59(1984)5月8日

⑱ 発 明 者 富 田 清 次 横浜市戸塚区南舞岡4丁目23番2号
⑲ 発 明 者 有 賀 長 敏 東京都世田谷区成城6丁目14番19号
⑳ 出 願 人 株式会社 有賀写真館 東京都中央区銀座7丁目3番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 滝田 清暉

明 細 書

1. 発明の名称

焼成して、色再現の良いカラー画像を形成する方法。

2. 特許請求の範囲

- 1) 陶磁器等の表面にインキを用いて絵付けをし、これを焼成して多色画像を形成する方法において、該インキに使用する色料として、陶芸用の上絵具から選択された、シアンに対しては海碧と淡水色の混合物、イエローに対しては黄色、マゼンタに対してはマロンと正円子の混合物、ブラックに対しては艶黒を用いたそれぞれのインキを使用することを特徴とする、焼成して、色再現の良いカラー画像を形成する方法。
- 2) 絵付方法として転写体を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の、焼成して、色再現の良いカラー画像を形成する方法。
- 3) 各色の絵付の内、マゼンタ画像をブラック画像の前に形成せしめることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の、焼成して、色

再現の良いカラー画像を形成する方法。

- 4) 絵付がシアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの各色の順になされることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の、焼成して、色再現の良いカラー画像を形成する方法。
- 5) 最終画像を得る迄の焼成回数が3回以下であることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の、焼成して、色再現の良いカラー画像を形成する方法。
- 6) 最終画像を得る迄の焼成回数が唯1回のみであることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の、焼成して、色再現の良いカラー画像を形成する方法。

3. 発明の詳細な説明

イ. 発明の目的

《産業上の利用分野》

本発明は陶磁器等の彩色方法に関する。更に詳しくは、本発明は陶磁器等の表面に色再現の良いカラー画像を形成する方法に関する。

《従来技術》

特開昭60-234899 (2)

従来から、無機顔料を含有したインクを用いて、凹版印刷又はスクリーン印刷をしたり（例えば特公昭55-26991号）、放射線によって形成せしめた付着性パターンを無機顔料を含有する粉体で現像し（例えば、特開昭51-109915号公報）、或いは予め画像を形成せしめた転写紙（特開昭51-14913号、特公昭55-16080号）を用いて陶板上や金属表面に画像を転写形成せしめた後これを焼成し、陶板上にカラー画像を形成する方法は知られている。これらの方法は、手書きによる絵付け方法に比して大量生産に向くという利点を有する。

しかしながら上記の何れの場合においても、使用する顔料の融点が区々であるために、焼成温度の高い顔料から順に焼成して色再現をしなければならず煩雑である上、色再現にも限度があるという欠点があった。

《発明が解決しようとする問題点》

即ち、焼成温度の異なる顔料を使用すれば、使用した顔料に対応して焼成を繰り返すことが必然

的に必要となる。又、顔料の焼成順は焼成温度によって制約されるので、色再現の範囲は極めて限定されざるを得ない。本発明者等は、従来のかかる欠点を解決すべく鋭意検討の結果、陶芸に用いる上絵具の中から選択された特殊のシアン、イエロー、マゼンタ及びブラックの顔料の組合せを使用した場合には、画像の焼成を色再現に都合の良い順に行うことができること、及び唯一回の焼成でも十分に色再現が可能であり、特にこの分野では未解決であった肌色再現が可能となることを見だし本発明に到達したものである。

従って本発明の第1の目的は、焼成によって忠実な色再現を可能とするシアン、イエロー、マゼンタ及びブラックのための特定の無機顔料を用いたインキの組合せを使用して、焼成後の陶磁器等の表面に忠実な色再現を有する画像を形成せしめる方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、陶磁器等の表面に印刷手段を用いて絵付けを行い、焼成して忠実に色再現した画像を得るために使用する印刷インキを提供

することにある。

本発明の第3の目的は、焼成後の陶磁器等の表面に色再現の良好な画像を形成せしめることのできる転写体を提供することである。

本発明の第4の目的は、色分解した色の数よりも少ない焼成回数により、陶磁器等の表面に忠実な色再現を有するカラー画像を形成する方法を提供することである。

本発明の第5の目的は、唯一回の焼成によって陶磁器等の表面に忠実な色再現を有するカラー画像を形成することのできる、大量生産に適した方法を提供することである。

ロ、発明の構成

《問題点を解決するための手段》

即ち、本発明はインキの色料として、陶芸用の上絵具から選択された、シアンに対しては海碧と淡水色の混合物、イエローに対しては黄色、マゼンタに対してはマロンと正円子の混合物、ブラックに対しては陸黒を用いたインキを使用して陶磁器等の表面に絵付けをし、これを一定の条件下で

焼成することによって達成された。

《発明の開示》

周知の如く、上絵具はFluxと呼ばれる鉛ガラスFritと、無機金属酸化物を発色物質とする顔料とからなっている。この意味において、本明細書中で使用する「顔料」は、通常使用される意味より広い意味を包含している。

本発明において使用するFritは長石を含まないものが好ましく、特に、 K_2O 、 $PbO-SiO_2$ 系及び Na_2O 、 $PbO-SiO_2$ 系のFritが好ましい。

陶芸の上絵具の詳細については、例えば、栗木洋一著、興技報堂発行（1975年）「図解工芸用陶磁器」に記述されている。

本発明で使用する顔料は、シアンについては酸化コバルトを発色物質とする海碧と淡水色の混合物が、イエローについては酸化アンチモン及び／又はカドミウムを発色物質とする黄色が、マゼンタについてはカシアス紫金及び金を発色物質とする正円子にマロンを加えた正円子とマロンの混合

特開昭60-234899 (3)

物が、ブラックについては艶黒が好ましい。即ち、通常シアン、イエロー、マゼンタ等と分類される陶器用絵具類は、それぞれ単独の色を焼き付けた場合であっても、一般にそれぞれ純粋なシアン、イエロー、マゼンタを再現することができない。従って、本発明においても、シアンとして淡水色のみを使用した場合にはシアン濃度が不十分であり、海碧のみを使用した場合にはマゼンタが強すぎる。又、正円子のみを使用した場合にはマゼンタ濃度が不足し、マロンのみを使用した場合にはマゼンタ濃度が高すぎて好ましくない。

本発明において、海碧と淡水色の混合比（海碧／淡水色）は約3／2～約1／6が好ましく、特に好ましくは約1／1～約1／5であり、マロンと正円子の比（マロン／正円子）は約1／15～約1／2が好ましく特に約1／10～約1／3が好ましい。

本発明で使用する顔料の具体例としては、例えば次のものを挙げることができる。但し、表中の数値は重量％を表す。

但し、これらの表中の各成分は次の通りである。

日の岡	SiO ₂ ・・・99.89%			
唐の土	PbO	CO ₂	H ₂ O	
	86.42%	11.60%	2.00%	
白 玉	SiO ₂	PbO	Fe ₂ O ₃ +Ag ₂ O ₃	
	49.05%	36.91%	0.50%	
	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	
	0.62%	11.85%	0.65%	
紅 柄	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ag ₂ O ₃	H ₂ O
	7.51%	88.57%	1.49%	2.31%
唐白目	殆ど純粋な酸化アンチモン			
白 緑	塩基性炭酸銅			

(4) マロン

カシウス紫金 基 台	Ag ₂ CO ₃	溶剤の量と 基台の型	溶剤の組成
金1.555 グラム を含むえび 茶色基台	1.037 グラム	373.2 グラム えび茶色	えび茶色溶剤 鉛丹 6 部 フリント ガラス 2.5部 硼酸 8 部

但し、表中、えび茶色の基台は銅／金 = 1／4 の紫色の基台を表す。

(1) 黄色

	(1)	(2)	(3)	(4)
白 玉	39.0	40.0	30.0	36.3
唐の土	47.0	44.0	56.0	45.4
日野岡	12.0	13.0	13.8	7.3
紅 柄	0.8	0.8	—	—
唐白目	1.2	2.2	0.2	11.0

(2) 正円子

	(1)	(2)	(3)
白 玉	71.0	16.0	62.5
唐の土	14.5	34.0	12.5
日野岡	14.5	—	12.5
紅 柄	—	16.0	12.5
硼 砂	—	34.0	—
純 金	少 量	少 量	—

(3) 艶黒

白 玉	58.0
唐の土	20.0
白 緑	22.0

(5) 海碧

灰色の酸化コバルト	水酸化アルミニウム	酸化亜鉛
20.0%	74.8%	5.2%

上記の混合物を酸化雰囲気中 1300℃に加熱して海碧の色基質を作製する。この色基質に対しては、例えば次の融剤を使用すると特に良好な海碧の色調を得ることができる。

海碧に使用する融剤の例

鉛 丹	硼 酸	酸化亜鉛	炭酸カリウム
50%	38.8%	2.5%	8.7%

(6) 淡水色

淡水色は、淡い海碧にジルコンや炭酸銅を加えることにより、その色調を、所謂トルコブルーに近づけたものであり、その具体例として、例えば次の組成のものを挙げるができる。

淡水色の顔料組成物の例

基礎フリット	86.5 %
酸化錫	7.5
カオリン	4.0
酸化アンチモン	1.0
酸化銅	0.6
酸化コバルト	0.1

上記表中の基礎フリットとして好ましい組成の具体例として、次のものを挙げることができる。

好ましい淡水色の基礎フリット

鉛 丹	34.0 %
石 英	24.0
硼 砂	18.0
長 石	12.0
石灰石	7.0
カオリン	5.0

とは当然であるが、更に、転写紙に印刷することによって得られた転写体の画像を陶磁器等の表面に転写して給付をおこなうこともできる。この場合、1色ずつ焼成する場合には、陶磁器等の表面に形成される画像の色の順序が焼成に好ましい順序となるように、転写紙に印刷することが必要である。このような転写体は、本発明のインキを使用して通常の方法によって作製することができる（例えば、「スクリーン印刷ハンドブック」、日本スクリーン印刷技術協会発行、第2版）。

本発明においては1色ずつ給付を行い、各色画像毎に焼成を行って色再現の良いカラー画像を形成しても良いが、この場合でも、色再現の観点からはマゼンタ画像はブラック画像の前に形成されることが好ましい。特に1回の焼成で肌色再現をするためには、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの順に給付が行われていることが好ましい。

本発明においては、最終画像は焼成して得られるものであるから、給付される対象は焼成に耐え

特開昭60-234899(4)

本発明で使用するインキは、顔料部分は別として、通常の印刷インキの材料をそのまま使用することができる。即ち、通常の印刷インキは、色料として無機及び/又は有機顔料と染料を含有し、この色料と、乾性油、溶剤、可塑剤、鉱油、合成樹脂、繊維素及びゴム誘導体その他で形成される所謂ビヒクルとから成る主剤と、乾燥剤、乾燥抑制剤、色濃度調整、種々のワニス界面活性剤その他の助剤とからなっているが、本発明においては、使用する色料として前述の陶芸で使用する上絵具から選択されたそれぞれの顔料を分散せしめることによって良好なインキを作製することができる。例えば、色料として海碧と淡水色の混合物を用いればシアンの印刷インキを得ることができる。この場合、印刷方式によって、凸版印刷用、オフセット印刷用、凹版印刷用、フレキソ印刷用等のインキを、公知の方法によって製造することができる。

本発明においては、これらのインキを使用して直接陶磁器等の表面に給付を行うことができるこ

得る材料のみによって形成されているものであることが必要である。このような材料としては、陶磁器その他のセラミックス等の無機材料の外、ガラス、金属又はこれらの組合せを挙げることができる。材料が金属の場合には、画像がしっかり固着するように表面処理をしたり、下引き層を設けることが必要な場合が多いが、特に銅又は銀の場合には特別の処理をしなくても本発明で使用する顔料の固着を十分なものとすることができる。

本発明において使用するインキは、多くの有機物を含有しているために、給付された陶磁器等を焼成する場合の昇温速度を大きくし過ぎると、有機物のガス化の際に顔料が脱落し画像破壊を生ずることがある。この点は、殆どの有機物が約200℃で消失することから、約200℃に至る迄、好ましくは約400℃に至る迄の昇温速度に気を付ける必要がある。本発明においては、少なくとも約200℃迄の昇温速度を約4℃/分以下とすることが好ましく、特に3℃/分とすることが好ましい。このような昇温速度は、一般に焼成回数

特開昭60-234899(5)

《実施例》

実施例1.

シルクスクリーン用感光性樹脂に網掛け色分解したポジティブフィルムを密着し、約50cmの距離から1kwのメタルハライドランプで約40秒間露光した後約4分間水洗現像をした。得られた、画像フィルムを濡れたまま200メッシュのナイロンスクリーンに張り付け乾燥した後、フィルムベースを剥離した。

一方、インキは梶田絵具店で製造した上絵具2に対してビヒクルとしてスクリーンオイルを1の割合(重量)で混合した。シアンの上絵具として使用した淡水色と海碧は(淡水色/海碧=2.6)の割合で使用し、イエローとしては淡黄、マゼンタとしては花マロンと正円子を(正円子/花マロン=4.0)の割合で混合し、ブラックとしては艶黒を使用した。

このようにして、常法に従い陶磁器用転写紙にシアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの順に印

を減らす程小さくする必要があるが、インキ中の顔料とその他の有機物の比率によっては、各色毎に焼成する場合であっても、十分に焼成時の昇温速度をゆっくりする必要がある。又、有機物が炭化することは、画像形成にとって何等好ましいことではないので、その炭化を防止するために酸化雰囲気中で焼成を行うことが好ましい。

本発明においては、焼成時の最終温度は400℃～1000℃とする必要がある。400℃では本発明で使用する顔料は十分に融解しないので、特に400℃程度でも表面が軟化し得るガラス等の材質で表面が覆われている物品等に対して絵付をした場合以外は400℃以上の最終温度とする必要がある。又、陶芸用の顔料が無機顔料であるとはいっても、適当でない温度で焼成すると色再現に支障が生ずる。従って、本発明における焼成時の最高温度は、約500℃～850℃が好ましく、特に600℃～750℃が好ましい。

以下に本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

刷した。次にこの転写紙の画像を常法により、直径約7cm、高さ約10cmの陶器のコップに転写し、約200℃迄は昇温速度約2℃/分、約200℃～約400℃迄は昇温速度約3℃/分、最終温度約700℃となるように焼成した。このようにして、唯1回の焼成で、この分野では従来実現することのできなかった肌色までも十分に再現し、陶器上に色再現の優れた画像を焼き付けることができた。

実施例2.

実施例1で使用したスクリーン及びインキを使用して、直径約20cmの陶器の皿にシアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの順で印刷し、実施例1の場合と同様に焼成した。この場合も、実施例1の場合と同様に極めて色再現が良好であった。

《発明の効果》

本発明によれば、特殊の顔料の組み合わせを用いたために、陶磁器等の表面に極めて忠実に色再現をした画像を焼き付けることができる。本発明の方法は、従来の絵付け技術をそのまま使用する

ことができるので、大量生産をすることも容易であり、従来の陶磁器等の商品価値を高めることができ極めて有用である。

特許出願人 株式会社有賀写真館

代理人 弁理士 滝田 清

